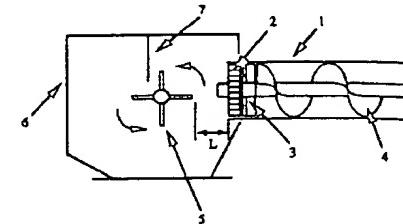


(54) DRYING METHOD FOR HYDROUS GEL-LIKE POLYMER

(11) 5-230124 (A) (43) 7.9.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-72863 (22) 24.2.1992
 (71) TOAGOSEI CHEM IND CO LTD (72) SUSUMU MIHO(5)
 (51) Int. Cl^s. C08F6/10, B29B13/06, B29B13/10

PURPOSE: To efficiently dry a hydrous gel-like polymer to be used as a water-absorbing resin or flocculant.

CONSTITUTION: A notched, stringy hydrous gel-like polymer extruded through a die plate or slit plate equipped inside with cutting edges are chopped by a rotator with blades being in no contact with the outer surface of the die or slit plate, followed by hot-air drying. With this method, such hydrous gel-like polymers as to hard to dry uniformly owing to their powerful viscoelasticity can easily, uniformly be dried; in addition, the previous limitations for the composition and polymerization of polymers for their drying can be relaxed substantially.



(54) AROMATIC HYDROXYL GROUP-BEARING STYRENE-BASED POLYMER AND ITS PRODUCTION

(11) 5-230126 (A) (43) 7.9.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-73226 (22) 25.2.1992
 (71) NIPPON STEEL CHEM CO LTD(1) (72) HIROSHI OISHI(2)
 (51) Int. Cl^s. C08F8/00, C08F8/14, C08F12/22

PURPOSE: To obtain an aromatic monohydroxyl group-terminated styrene-based polymer by esterification between an aromatic dihydroxy compound and a styrene-based polymer having COOH or acid anhydride group.

CONSTITUTION: The objective aromatic monohydroxyl group-terminated styrene-based polymer, useful as a raw material for functional resins, block copolymers or graft copolymers, can be obtained by esterification between (A) a styrene-based polymer having COOH or acid anhydride group at the molecular chain end(s) or at any site in the chain, pref. at the end, more pref. at both the ends and (B) an aromatic dihydroxy compound (e.g. bisphenol A) at such an equivalent ratio as to be 2 to 10 times of the OH group of the component B based on the COOH or acid anhydride group of the component A in the presence of e.g. a phosphine compound, a halogen or halide capable of forming a phosphonium salt by reaction with this phosphine compound, and an acid scavenger (e.g. amino acid).

(54) PRODUCTION OF CHLORINATED POLYOLEFIN

(11) 5-230127 (A) (43) 7.9.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-31995 (22) 19.2.1992
 (71) SEKISUI CHEM CO LTD (72) HIDEFUMI MORITA(1)
 (51) Int. Cl^s. C08F8/20

PURPOSE: To obtain at economical reaction rate a chlorinated polyolefin excellent in thermal stability and highly soluble in organic solvents by bringing a molten polyolefin into contact with chlorine under agitation in water.

CONSTITUTION: (A) A pressure resistant reaction vessel with its inner surface put to glass lining treatment, equipped with an agitator, is charged with (1) 100 pts.wt. of a polyolefin 500-200000 in weight-average molecular weight (e.g. ethylene-vinyl acetate copolymer) and (2) ≥200 (pref. 400-5000) pts.wt. of water, and the temperature of the system is raised to at least the melting point of the polyolefin followed by replacing the in-vessel atmosphere by nitrogen. (B) Thence, chlorine gas is blown into the vessel under agitation to carry out chlorination while keeping the in-vessel partial chlorine pressure at 1-4kg/cm², thus affording the objective chlorinated polyolefin having 25--70wt.% chlorine content and the abode-mentioned advantages.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-230126

(43)公開日 平成5年(1993)9月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 8/00	M J D	7167-4 J		
8/14	M G N	7167-4 J		
12/22	M J T	7211-4 J		

審査請求・未請求 請求項の数4(全6頁)

(21)出願番号 特願平4-73226

(22)出願日 平成4年(1992)2月25日

(71)出願人 000006644
新日鐵化学株式会社
東京都中央区銀座5丁目13番16号
(71)出願人 000006655
新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(72)発明者 大石 浩
神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社先端技術研究所内
(72)発明者 稲葉 真司
神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社先端技術研究所内
(74)代理人 弁理士 成瀬 勝夫 (外2名)
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 芳香族ヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマーとその製造法

(57)【要約】

【目的】 芳香族モノヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマー及びその新規な製造法を提供する。

【構成】 末端に芳香族モノヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマーである。また、カルボキシル基若しくは酸無水物基を有するスチレン系ポリマー(A)と芳香族ジヒドロキシ化合物(B)とをエステル化反応させる芳香族ヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマーの製造法である。

【効果】 本発明の末端に芳香族ヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマーは、それ自体を機能性樹脂として利用できるばかりでなく、ブロック共重合体やグラフト共重合体の製造原料としても供することができる。また、本発明の製造法によれば、芳香族ヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマーを従来の製造法よりも容易な条件で製造することができ、工業的生産にも好適に応用できる。本発明のあるいは本発明方法で得られた共重合体は接着剤、塗料、成形品、樹脂、アスファルト等の改質に極めて有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 末端に芳香族モノヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマー。

【請求項2】 カルボキシル基若しくは酸無水物基を有するスチレン系ポリマー(A)と芳香族ジヒドロキシ化合物(B)とをエステル化反応させることを特徴とする芳香族ヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマーの製造法。

【請求項3】 エステル化反応を、ホスフィン化合物、このホスフィン化合物と反応してホスホニウム塩を形成するハロゲン又はハログン化物、及び酸補足剤の存在下で行う請求項2記載の芳香族ヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマーの製造法。

【請求項4】 エステル化反応を、縮合剤としてハログン化有機スルホニル化合物を使用し、イミダゾール化合物の存在下で行う請求項2記載の芳香族ヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマーの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、芳香族ヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマー及びその新規な製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 末端に官能基を有するスチレン系ポリマーは、他のポリマーとの共重合体を製造する際の原料として使用可能であるのみならず、それ自体が機能性の樹脂として使用可能であり、接着剤、塗料、成形品、樹脂、アルファルト類の改質に極めて有効であることが知られている。そして、特開昭61-64, 705号公報や特開昭61-19, 630号公報には、末端にカルボキシル基を有するスチレン系ポリマーやアルコール性水酸基を有するスチレン系ポリマーのラジカル重合による製造法が開示されている。

【0003】 しかしながら、末端に芳香族ヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマーは、末端にカルボキシル基やアルコール性水酸基を有するスチレン系ポリマーよりも反応性が高く、より好適に上記の用途に応用できるが、その製造法についてはこれまでに一般的に確立しているとはいがたかった。というのは、芳香族ヒドロキシル基にはラジカル重合の際の分子成長に必要なラジカルをトラップする特性があるため、ラジカル重合によりスチレン系ポリマーの末端に芳香族ヒドロキシル基を導入することが困難であったからである。

【0004】 ところで、スチレン系ポリマーの末端に芳香族ヒドロキシル基を導入する方法としては、Makromol. Chem., 189, 777 (1988) や Makromol. Chem., 190, 3295 (1989) に記載されているように、リビング重合で重合したポリスチレンを使用する製造法が知られているが、この反応は次のように複雑なものである。すなわち、ス

チレンモノマーをブチルリチウムを使用してリビング重合し、リビングポリスチレンを製造する。得られたリビングポリスチレンを1, 1-ジフェニルエチレンで末端処理し、更にこれに2, 5-ジメチルオキシベンジルブロマイドを反応させてポリスチレンの片末端にジメトキシ基を導入したジメトキシ基末端ポリスチレンを製造する。そして、得られたこのジメトキシ基末端ポリスチレンに臭化ホウ素、水及びメタノールを添加して反応させ、末端のジメトキシ基を芳香族ジヒドロキシル基に変換し、末端に芳香族ジヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマーを得る。更に、この方法によって得られるポリスチレンは、片末端にのみ芳香族ジヒドロキシル基が導入されたものであり、これを原料としてポリエステルやポリアミド、ポリイミド等の縮重合系ポリマーと共に重合化した場合、主に得られる共重合体はグラフト化したポリマーであり、このような方法では、ポリマーブレンドの改質剤としてより好適であることが知られているブロック共重合体を製造することが難しいという欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、末端に芳香族モノヒドロキシル基を有する新規なスチレン系ポリマー及びその新規な製造法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、末端に芳香族モノヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマーである。また、本発明は、カルボキシル基若しくは酸無水物基を有するスチレン系ポリマー(A)と芳香族ジヒドロキシ化合物(B)とをエステル化反応させる芳香族ヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマーの製造法である。

【0007】 本発明の製造法で使用するカルボキシル基若しくは酸無水物基を有するスチレン系ポリマー(A)は、カルボキシル基若しくは酸無水物を分子鎖の末端若しくは中間に少なくとも1個有していればよいが、好ましくは、片末端若しくは両末端、より好ましくは両末端に有していることが望ましい。スチレン系ポリマーの末端にカルボキシル基若しくは酸無水物基が存在すると、末端に水酸基を導入することが可能であり、改質剤としてより好適であることが知られているブロック共重合体の製造原料となる。また、両末端にフェノール性水酸基を導入した方がより反応性を高めることが可能である。

【0008】 本発明で使用するカルボキシル基若しくは酸無水物基を有するスチレン系ポリマー(A)の基本骨格を構成するスチレン系モノマーを例示すると、スチレン、o-, m-, p-メチルスチレン、o-, m-, p-エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等のアルキル化スチレンや、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、モノブロムスチレン、ジブロモスチレン、o-, m-, p-クロロスチレン等のハロゲン化スチレン

や、 α -メチルスチレン等の重合体やこれらの共重合体等が挙げられる。また、スチレン系モノマー以外の他のビニル重合系モノマーを少量共重合させたスチレン系重合体を使用してもよい。ここで使用される共重合用モノマーとしては、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトル、エチレン、プロピレン、クロロエチレン、ブタジエン等が挙げられ、その使用量としてはモノマー総量に対して0~50重量%の範囲内であることが望ましい。

【0009】本発明で使用するカルボキシル基若しくは酸無水物基を有するスチレン系ポリマー(A)の製造法としては、上記のモノマーにアゾビスシアノバレリックアシッド(ACVA)等のカルボキシル基を有するラジカル重合剤を添加してラジカル重合する方法や、上記のモノマーに無水マレイン酸のような酸無水物基を有するビニル系モノマーを少量添加して共重合する方法等が挙げられるが、上記の製造法に限るものではなく、スチレン系重合体にカルボキシル基若しくは酸無水物基を導入できる製造法であればよい。

【0010】本発明で使用する芳香族ジヒドロキシ化合物(B)を例示すると、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、ビスフェノールAと称す)、テトラメチルビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 6ジメチル-4, 4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、4, 4'-ジヒドロキシテトラフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2, 2-トリフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシ-1, 1, 1-トリフェニルプロパン、4, 4'-ジヒドロキシテトラフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ベンジルメタン、フェノールフタレイン、o-クメルシルレゾシルシン等や、これらの混合物等が挙げられる。

【0011】本発明方法でスチレン系ポリマー(A)に芳香族ヒドロキシル基を導入するためには、芳香族ジヒドロキシ化合物の1方のヒドロキシル基のみをスチレン系ポリマー(A)とエステル化反応させることが必要であり、従って、本発明のエステル化反応においては、芳香族ジヒドロキシ化合物(B)の使用量をスチレン系ポリマー(A)のカルボキシル基若しくは酸無水物基に対してそのヒドロキシル基が2倍当量以上過剰になるような割合で使用することが好ましく、より好ましくは10倍当量以上過剰に使用することが望ましい。使用する芳香族ジヒドロキシ化合物(B)のヒドロキシル基が2倍当量未満では、このジヒドロキシ化合物(B)の2つの

ヒドロキシル基が2つともエステル化される可能性があり、フェノール性水酸基の導入が困難になる。

【0012】本発明において適用するエステル化反応として、公知の界面縮重合法、溶液縮重合法、溶融縮重合法、直接縮重合法等の方法を採用することができ、従来公知のエステル化反応やエステル交換反応を利用することができます。なかでも、スチレン系ポリマー(A)の熱分解を回避するため、反応条件がマイルドで、かつ、反応性の低いカルボキシル基とヒドロキシル基とを比較的

10 容易にエステル化反応させることができる直接縮重合法が好ましい。具体的に例示すると、ホスフィン化合物、このホスフィン化合物と反応してホスホニウム塩を形成するハロゲン又はハロゲン化物、及び、酸補足剤の存在下にエステル化反応を行う重合法や、縮合剤としてハロゲン化有機スルホニル化合物を使用し、イミダゾール化合物の存在下で行う重合法等がある。

【0013】上記の製造法で使用するホスフィン化合物としては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(2, 6-ジメトキシフェニル)ホスフィン、トリス(2, 4, 6-トリメトキシフェニル)ホスフィン、(2-メトキシフェニル)ジフェニルホスフィン、(2, 6-ジメトキシフェニル)ジフェニルホスフィン、トリ(n-プロピル)ホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ(n-ブチル)ホスフィン、トリ(tert-ブチル)ホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリノニルホスフィン、トリベンジルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、エチルジメチルホスフィン、 α -ナフチルジフェニルホスフィン、p-トルジフェニルホスフィン、ビニルジフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、エチルジフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン等や、これらの混合物を挙げることができる。

【0014】また、本発明のエステル化反応において使用されるハロゲン又はハロゲン化合物としては、四塩化炭素、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 1-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-テトラクロロエタン、ヘキサクロロエタン、トリクルエチレン、ヘキサクロロアセトン、四臭化炭素、三臭化炭素、ヘキサブロモエタン、臭素、ヨウ素等やこれらの混合物等を挙げができる。

【0015】更に、本発明のエステル化反応で使用される酸捕捉剤としては、アミノ類、ピリジン類等の塩基性有機化合物が挙げられる。具体的には、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルモルホリン、ピリジン、2-ピコリン、3-ピコリン、4-ピコリン、2, 4-二ルチジン、2, 6-二ルチジン、3, 5-二ルチジン、50 キノリン等やこれらの混合物等がある。

【0016】使用する溶媒としては、クロルベンゼン、o-ジクロルベンゼン、四塩化炭素、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、テトラクロロエタンのような塩素系溶媒や、ピリジン、ジメチルアセトアミド、ユーブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ヘキサメチルホスホルアミドのような極性溶媒や、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素が挙げられる。

【0017】上記のエステル化反応においては、以下の反応操作を適宜選択することができる。

(1) ホスフィン化合物とハロゲン又はハロゲン化合物とを反応器に仕込み、次にスチレン系ポリマー(A)を装入し、その後に芳香族ジヒドロキシ化合物(B)と酸補足剤とを加えて反応させる方法。

(2) ホスフィン化合物と、ハロゲン又はハロゲン化合物と、スチレン系ポリマー(A)とを同時に反応器に仕込み、その後に芳香族ジヒドロキシ化合物(B)と酸補足剤を加えて反応させる方法。

(3) ホスフィン化合物と、ハロゲン又はハロゲン化合物と、スチレン系ポリマー(A)と、芳香族ジヒドロキシ化合物(B)とを反応器に同時に仕込み、酸補足剤を加えて反応させる方法。反応操作の簡便さから上記

(3) の方法が好ましく、また、急激な反応による酸補足剤の劣化を防止するために、酸補足剤を全反応時間の1/10以上の時間をかけて添加することが望ましい。各成分を反応器に装入する際には、各成分を前述のような溶媒に予め溶解させてから反応器に装入してもよいし、また、各成分の一部あるいは全部を固体状態で溶媒あるいは溶液を満たした反応器に装入してもよい。また、成分の一部を気体状態として反応器に装入してもよく、更に、これらの方法を組み合わせて各成分の装入をしてもよい。反応時の溶液濃度は、1~40重量部、好ましくは3~30重量部になることが好ましい。この方法での反応条件は、使用するスチレン系ポリマー

(A) の種類、分子量、濃度、カルボキシル基若しくは酸無水物基の数や、使用するホスフィン化合物、ハロゲン又はハロゲン化合物、酸補足剤及び溶媒の種類等により異なるが、通常は反応温度-30~150°C、好ましくは-30~120°Cの範囲である。-30°C未満では反応が進行し難く、また、120°Cを越えると反応速度が急激に速くなり、酸補足剤が劣化して着色し易くなる。圧力は、通常常圧下で行うが、減圧下、加圧下で実施してもよい。反応時間は1分~10時間、好ましくは3分~5時間である。

【0018】また、上記の方法で使用するイミダゾール化合物としては、いずれのものも使用可能であり、具体的には例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾー

ル、2-フェニルイミダゾール、5-メチルイミダゾール、N-フェニルイミダゾール、2-ベンジルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾール、N-ベンジル-2-メチルイミダゾール、ベンズイミダゾール、4, 5, 6, 7-テトラクロルベンズイミダゾール、5-メチルベンズイミダゾール、2-メチルベンズイミダゾール、6-ベンジルベンズイミダゾール、5-メチルベンズイミダゾール、2-メチルベンズイミダゾール、6-ベンジルベンズイミダゾール、N-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、N-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、N-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。また、これらのイミダゾール化合物は混合して使用してもよい。これらのイミダゾール化合物の中では、N-置換イミダゾール類が好ましく、特にN-アルキル置換イミダゾール類が好ましい。更に、上記の方法で使用するハロゲン化有機スルホニル化合物としては、下記一般式(C)



(但し、式中Rはアルキル基、アリール基、アラルキル基又はシクロヘキシル基を示し、Xはハロゲン原子を示す)で示される化合物が好ましく、中でも、一般式(C)のRがアリール基、アルキル基及びベンジル基のものが特に好ましい。具体的には、p-トニエンスルホニルクロリド、フェニルスルホニルクロリド、p-ブロモフェニルスルホニルクロリド、p-ニトロフェニルスルホニルクロリド、p-クロロフェニルスルホニルクロリド、m-クロロフェニルスルホニルクロリド、2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニルクロリド、2, 4, 6-トリイソプロピルスルホニルクロリド、メタノスルホニルクロリド、エタンスルホニルクロリド、p-トルエンスルホニウムプロマイド、p-トルエンスルホニルオダイド、p-トルエンスルホニルフルオダイド、ベンジルスルホニルクロリド等及びこれらの混合物である。

【0019】上記の方法における反応は、必要に応じて上記の方法に挙げた溶媒系、溶液濃度で行うことができる。この方法の反応条件は、使用するスチレン系ポリマー(A)の種類、分子量、濃度及びカルボキシル基若しくは酸無水物基の数や、使用するイミダゾール化合物、ハロゲン化有機スルホニル化合物、ホスフィン化合物及び溶媒の種類等により異なるが、通常は反応温度-30~150°C、好ましくは-30~120°Cの範囲である。-30°C未満では反応が進行し難く、また、120°Cを越えると反応速度が速すぎて触媒が劣化し、着色し易くなる。圧力は、通常、常圧下で行うが、減圧下や加圧下で実施してもよい。反応時間は1分~10時間、好ましくは3分~5時間である。

【0020】本発明の芳香族モノヒドロキシル基を有す

るスチレン系ポリマーは、それ自体を機能性樹脂として利用できるばかりでなく、ブロック共重合体、グラフト共重合体の原料に供することができる。従って、この重合体は接着剤、塗料、成形品、樹脂、アスファルト類等の改質に極めて有用である。また、本発明でいう芳香族モノヒドロキシ基は、次の一般式



(但し、Arは芳香族基を示す)で表されるものであり、これが直接又は他の基、例えばエステル結合を有する基を介して間接にスチレン系ポリマー鎖に結合するものである。なお、本発明の製造方法で得られる芳香族モノヒドロキシ基を有するスチレン系ポリマーは、スチレン系ポリマーの末端のみならず、中間にこの芳香族モノヒドロキシ基を有するものであってもよい。

【0021】

【実施例】以下、実施例及び比較例により、本発明を詳細に説明する。

	Mn	Mw
参考例1	5000	12000
参考例2	30000	61000
参考例3	71000	13800

【0023】実施例1~3

上記参考例1~3で重合した末端カルボキシル基を有するポリスチレン(1mmol)、ビスフェノールA(2mmol)、トリフェニルホスフィン(6mmol)及びヘキサクロロエタン(6mmol)をナスフラスコに仕込み、1,2-ジクロロエタンを添加して20重量%PS-COOH溶液とした。得られた20重量%PS-COOH溶液中に乾燥したN₂ガスを吹き込みながら、室温で攪拌下にトリエチルアミン(6mmol)を約15分かけて徐々に添加し、添加終了後更にN₂置换しながら約45分間室温で攪拌下に反応させた。反応終了後、反応溶液をクロロホルムで4倍に希釈し、反応溶

	COOH基(個/1分子)
	1.6
	2.0
	2.0

※液の5倍重量のメタノール中に注入し、反応溶液中のポリマーを沈殿させた。その後、ポリマーを濾別し、次いで1mmHg、70℃で3日間脱気を行い、蒸発分を除去してポリマーを得た。得られたポリマーについてのスチレン末端の水酸基の定量は、Die makromolekulare Chemie, 88, 215-231(1965)に記載の方法に従い、スチレンポリマーを四塩化チタン-酢酸溶液に溶解したときの発光を480nmで比色定量し、また、エステル化したスチレンポリマーについて上記を参考例と同様に中和滴定し、未反応カルボキシル基の個数を定量することにより求めた。

	OH基(個/1分子)
(比色)	(滴定)
1.5	1.6
2.0	2.0
2.0	2.0

【0024】実施例4~6

p-トルエンスルホニルクロリド(0.09mmol)のピリジン(10ml)溶液中にN-メチルイミダゾール(0.075mmol)のピリジン(5ml)溶液を加え、N₂ガスを吹き込みながら室温で30分間攪拌した。また、参考例1~3で重合したPS-COOH(0.05mmol)をピリジンに溶解して20%溶液☆

☆とし、これを上記の溶液に添加して10分間N₂気流下に攪拌した。更に、ビスフェノールA 0.5mmolを10mlのピリジンに溶解し、これを上記反応系に添加し、約3時間室温でN₂気流下で攪拌して反応させた。反応終了後、上記実施例1~3と同様にしてポリマーを回収した。得られたポリマーについてMn、Mw及びOH基(個/1分子)を測定した。結果を以下に示す。

	OH基(個/1分子)
(比色)	(滴定)
1.3	1.4
2.0	2.0
1.9	2.0

【0025】上記実施例1～6の結果から明らかなように、本発明方法により、芳香族ヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマーの製造が可能であることが判明した。

【0026】

【発明の効果】本発明の芳香族ヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマーは、それ自体を機能性樹脂として利用できるばかりでなく、ブロック共重合体やグラフト共重合体の製造原料としても供することができる。従って、この重合体は接着剤、塗料、成形品、樹脂、アスファルト類等の改質に極めて有用である。特に、末端にモノヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマーは、従来 *

* の末端に芳香族ジヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマーに比較して、改質剤としてより好適であるブロック共重合体の製造原料としてより好適に使用可能である。また、本発明の製造法は、従来の製造法よりも容易な条件で上記の如き芳香族ヒドロキシル基を有するスチレン系ポリマーを製造することができ、工業的生産にも好適に応用できる。更に本発明の製造法によれば、公知の方法で製造した末端にモノカルボキシル基を有するスチレン系ポリマー（A）を使用して、この末端に芳香族モノヒドロキシル基を有する新規なスチレン系ポリマーも製造可能である。

フロントページの続き

(72) 発明者 木村 正生

神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社先端技術研究所内